

“两高一全”专栏:黄河流域生态保护

【特约主持人】朱桂芬:河南省高等学校科技创新团队带头人,河南省教育厅学术技术带头人,河南省化学学会常务理事

【主持人按语】随着黄河流域生态保护和高质量发展战略的深入推进,新污染物的高效治理成为实现区域绿色发展的关键环节.本期专栏聚焦两类具有代表性的新污染物——工业染料苏丹 I 与抗生素诺氟沙星,从吸附材料创新与资源循环再生两个维度,展示针对性强、可行性高的技术路径,为黄河流域污染治理提供科技支撑.其中《多级孔金属有机骨架 HKUST-1 的制备及对苏丹 I 的高效去除》通过构建多级孔 HKUST-1 材料,巧妙融合微孔与介孔结构的优势,将污染物苏丹 I 的吸附容量大幅提升,有效解决了微孔材料传质受限的瓶颈,且经过多次循环使用后,对实际食品样品中目标物仍保持良好的吸附性能,展现出优异的稳定性和适用性,为食品与环境样品中染料的快速、高效去除提供了新材料选择.《超声辐射法对制药废水深度处理中活性炭再生效果研究》针对活性炭的再生难题,开发了超声协同复合介质的绿色再生技术,通过优化频率、功率与介质配比,在温和条件下实现较高的再生效率,且多次循环后累计炭损率极低,超声再生技术通过物理剥离、化学溶解与自由基氧化的协同作用,在高效去除污染物的同时,最大限度保护了活性炭的骨架结构与性能,为制药废水深度处理过程中活性炭的低成本、低损耗循环利用提供了可参考的技术路径.值得关注的是,两项研究均体现了绿色治理理念——通过材料设计降低能耗,通过再生技术减少固废,为黄河流域新污染物治理提供了从材料创新到循环利用的全链条技术方案.这种“材料设计—过程优化—实际应用”的闭环研究模式,不仅在技术上实现了吸附效率与循环稳定性的突破,更在理念上呼应了黄河流域污染治理与资源循环的双重需求.

多级孔金属有机骨架 HKUST-1 的制备及对苏丹 I 的高效去除

朱桂芬,杜杰杰,罗晨诗,陈汝楠,梁鹏飞,韦雅鑫

(河南师范大学 环境学院;河南省环境污染控制重点实验室;黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室,河南 新乡 453007)

摘要:黄河流域作为我国重要的生态屏障和经济带,面临着新污染物的环境治理挑战.针对流域内典型污染物的治理需求,聚焦环境中广泛存在且危害严重的苏丹 I 污染物的去除,以金属有机骨架 HKUST-1 为基质,十二烷基硫酸钠为软模板剂,制备含有微孔-介孔结构的多级孔 HKUST-1 材料(HP-HKUST-1).结果显示,HP-HKUST-1 中同时含有微孔和介孔结构,对苏丹 I 的最大吸附容量达 $149.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是相应微孔型 HKUST-1 的 5.69 倍,且在 90 min 内达到吸附平衡,该过程符合假二级动力学模型和 Langmuir 模型,升温有利于吸附过程进行.将 HP-HKUST-1

收稿日期:2025-05-28;**修回日期:**2025-06-09.

基金项目:国家自然科学基金(21876045);河南省高校科技创新团队(20IRTSTHN011);河南师范大学杰出青年科学基金(2020JQ05);河南师范大学优秀科技创新团队(2021TD06).

作者简介(通信作者):朱桂芬(1977—),女,河南温县人,河南师范大学教授,博士生导师,主要研究方向为环境分析化学和污染物分离净化,E-mail:gfzhu617@163.com.

引用本文:朱桂芬,杜杰杰,罗晨诗,等.多级孔金属有机骨架 HKUST-1 的制备及对苏丹 I 的高效去除[J].河南师范大学学报(自然科学版),2026,54(1):17-25.(Zhu Guifen, Du Jiejie, Luo Chenshi, et al. Preparation of hierarchical porous metal-organic framework HKUST-1 and its adsorption removal of Sudan I [J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2026, 54(1): 17-25. DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2025.05.28.0001.)

作为吸附剂用于实际样品中苏丹 I 的去除,去除回收率为 90.10%~110.50%,且经过 5 次再生循环后,回收率仍大于 87%。该工作为拓展金属有机骨架材料在环境污染物吸附去除领域的应用提供了新的策略。

关键词:金属有机骨架;多级孔 MOFs;苏丹 I;吸附;黄河流域

中图分类号:X13

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2026)01-0017-09

黄河流域中下游河南段是经济活跃和人口密集的区域,维护该区域生态环境安全对于推动经济绿色发展有重要支撑作用。苏丹是一类呈强烈红色、色牢度良好的偶氮化合物^[1-2],广泛应用于食品、塑料、药品、纺织品等的着色添加剂和抛光剂中^[3]。苏丹 I 作为常见的苏丹染料之一,由于价格低廉常被应用于各种香料和辣椒类食品中^[4]。然而,苏丹 I 偶氮键的断裂会形成活性芳香胺,易引起生物基因突变,导致过敏、肿瘤等疾病,严重威胁到生命健康和生态环境安全^[5]。因此,有效去除环境中的苏丹 I 污染物,对于维护黄河流域生态环境质量和保障生命健康具有重要意义。

吸附作为去除污染物的有效方法,具有成本低廉和操作简便的优势,因而应用广泛。金属有机骨架(MOFs)是一类由金属离子/金属簇和有机配体组装形成的多孔材料^[6],具有超高的比表面积和可调控的孔径,在污染物吸附去除领域显示出较大的应用潜力。但是,已有的 MOFs 材料孔径往往小于 2 nm,这些微孔型 MOFs 在吸附目标物时,通常会阻碍目标分子自由出入孔径内部,从而导致吸附容量和传质速率不佳。因此,将微孔型 MOFs 的孔径增加到介孔尺寸,是改善其吸附性能的有效途径。

本研究以十二烷基硫酸钠为软模板剂,采用水热法制备具有微孔和介孔结构的多级孔 HKUST-1 材料。系统考察溶液的 pH 值、吸附等温线、吸附动力学以及共存离子对材料吸附性能的影响、可重复使用性以及稳定性等,探究多级孔 HKUST-1 材料可能的吸附机理,并用于实际样品中苏丹 I 的吸附去除。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

扫描电子显微镜(德国,SUPRA40),透射电子显微镜(日本,JEOL),X 射线光电子能谱仪(美国,ES-CALAB250Xi),傅里叶变换红外光谱仪(美国,NEXUS),X 射线粉末衍射仪(荷兰,XPert3 Powder),比表面积和孔径分析仪(日本,MicrotracBEL),热重分析仪(德国,STA 449C),紫外-可见分光光度计(北京,普析 T6)。

苏丹 I、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠和十二烷基三甲基溴化铵购于阿拉丁试剂有限公司,十二烷基硫酸钠和三水合硝酸铜购于国药控股化学试剂有限公司,氢氧化钠购于天津市天力化学试剂有限公司,均苯三甲酸购于北京百灵威科技有限公司,无水乙醇、乙酸和氯化钠等购于天津市德恩化学试剂有限公司。

1.2 材料制备

多级孔 HKUST-1 的制备参考文献方法进行^[7]。主要过程如下:首先将均苯三甲酸(0.525 g)溶解于无水乙醇中(15 mL);同时将三水合硝酸铜(1.093 g)溶解于去离子水中(15 mL),之后加入软模板十二烷基硫酸钠(SDS,0.131 g)至完全溶解。将以上两种溶液混合均匀后转入高压釜,于 120 °C 加热 12 h 后过滤,依次用乙醇和去离子水冲洗得到的反应物,最后将得到的产物真空干燥(60 °C,12 h),得到多级孔金属有机骨架 HKUST-1(hierarchical porous HKUST-1,HP-HKUST-1)。同时,改变 SDS 和铜离子的比例($n_{\text{SDS}} : n_{\text{Cu}^{2+}}$)为 0.025 : 1、0.050 : 1、0.075 : 1、0.100 : 1、0.125 : 1、0.150 : 1,优化 HP-HKUST-1 的制备条件。制备过程示意图见图 1。作为对照,按照上述方法,在不加入 SDS 的情况下制备常规微孔型 HKUST-1。

1.3 吸附实验

1.3.1 pH 影响

将 10 mg HP-HKUST-1 分别加入 10 mL 的 50 mg · L⁻¹ 苏丹 I 甲醇溶液中,用 HCl 和 NaOH 分别调节 pH 范围为 3~11,然后于 25 °C 恒温水浴振荡 2 h(180 r · min⁻¹),吸附平衡后用 0.22 μm 滤膜过滤,用紫外-可见分光光度计测定、计算上清液中苏丹 I 的质量浓度,根据前后的溶液质量浓度差计算吸附容量 Q_e ^[8]。同步考察 HKUST-1 的性能。

1.3.2 吸附动力学

通过序批实验,将 10 mg HP-HKUST-1 分别加入系列苏丹 I 甲醇溶液中(10 mL,50 mg · L⁻¹),于

25 ℃ 水浴振荡,在不同的吸附时间段(1、10、30、60、80、100、120、150、180、210 和 240 min)取出溶液,分别用 0.22 μm 滤膜过滤,测量上清液中苏丹 I 的质量浓度并计算材料的吸附容量.同步考察 HKUST-1 的吸附动力学特征.

随后,采用假一级动力学模型(式(1))和假二级动力学模型(式(2))分别对吸附数据进行拟合^[9],考察吸附容量随时间的变化趋势.

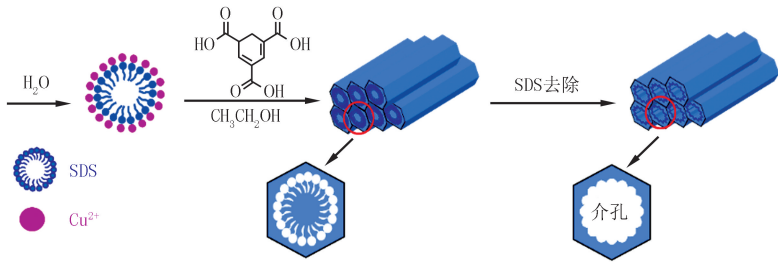


图1 HP-HKUST-1制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of HP-HKUST-1 preparation process

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t, \quad (1)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e, \quad (2)$$

式中, $Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 和 $Q_t(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 分别为平衡时间和 t 时间内的吸附容量, $t(\text{min})$ 是吸附时间, $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1})$ 分别为假一级动力学和假二级动力学模型的常数.

1.3.3 吸附等温线

采用平衡吸附实验,将 10 mg HKUST-1 和 HP-HKUST-1 分别加入 10 mL 含有不同质量浓度的苏丹 I 甲醇溶液中($10 \sim 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),于 25、35、45 ℃ 条件下水浴振荡 2 h($180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)至平衡,用 0.22 μm 的膜过滤并测量上清液中苏丹 I 的质量浓度.同步考察 HKUST-1 的吸附等温变化特征.

分别用 Langmuir 模型(式(3))和 Freundlich 模型(式(4))对吸附等温数据进行拟合^[10],考察不同底物质量浓度对材料吸附容量的影响.

$$C_e/Q_e = 1/(K_L Q_m) + C_e/Q_m, \quad (3)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n_F) \ln C_e, \quad (4)$$

式中, $C_e(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 为吸附平衡时溶液中苏丹 I 的质量浓度, Q_e 和 $Q_m(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 分别是聚合物吸附平衡和最大吸附容量, K_L 是 Langmuir 常数, K_F 和 n_F 分别是 Freundlich 常数.

1.3.4 共存离子影响

为了研究共存离子对材料吸附性能的影响,将 NaCl 溶液($0, 0.05, 0.10$ 和 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)分别溶解于苏丹 I 甲醇溶液中($10 \text{ mL}, 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),混匀后分别加入 10 mg HP-HKUST-1 振荡 2 h($25 \text{ }^\circ\text{C}$),之后溶液用 0.22 μm 滤膜过滤,测定上清液中苏丹 I 的质量浓度,并计算 HP-HKUST-1 对苏丹 I 的吸附容量.同时考察共存离子对 HKUST-1 的影响.

1.4 实际样品分析

为考察 HP-HKUST-1 的实用性能,从当地超市随机购买番茄酱、辣椒粉、辣椒酱和辣椒片等 4 种样品.分别称取 2.0 g 样品并加入苏丹 I ($3, 5, 10$ 和 $15 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),之后加入 10 mL 乙腈,超声 20 min 后离心($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),用 0.22 μm 滤膜过滤后收集,重复操作两次,将滤液混合后蒸发近干,然后用 10 mL 甲醇溶解备用^[11].将 10 mg HP-HKUST-1 分别加入上述甲醇溶液中,振荡 2 h 后过滤,使用紫外-可见分光光度计测量、计算上清液中苏丹 I 的质量浓度,同时对未加标的空白样品进行分析,每个样品均做 3 次平行.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 电镜和孔结构参数分析

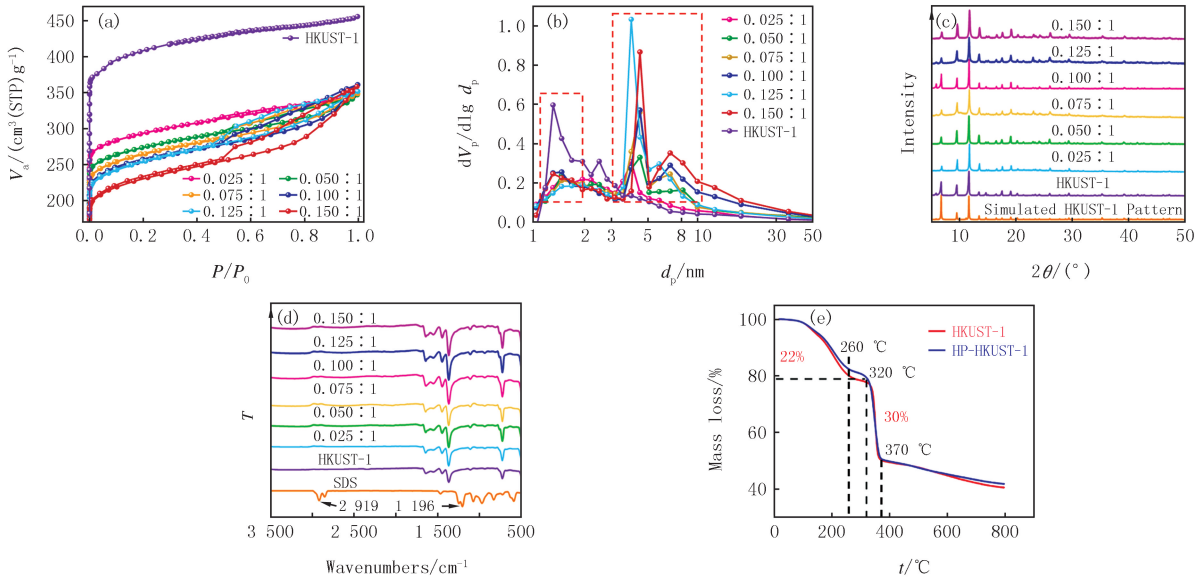
从图 2 可以看出, HKUST-1 和 HP-HKUST-1 均呈现出规则的正八面体结构. HKUST-1 表面光滑而密实(图 2(a, c)),而扩孔后的 HP-HKUST-1 表面粗糙,呈现明显的孔状结构(图 2(b)),且边缘处呈现浅灰色区域(图 2(d)),表明 HP-HKUST-1 中形成了介孔孔隙^[12-13]. N_2 吸附-脱附实验结果显示 HKUST-1 属于 I 型

(图 3(a)),且在1~2 nm 范围内存在一个吸收峰(图 3(b)),表明其中仅有微孔^[14],而 HP-HKUST-1 在 $0.5 < P/P_0 < 0.9$ 区间存在明显的回滞环(图 3(a)),在 3~8 nm 范围内有两个吸收峰(图 3(b)),说明同时存在微孔和介孔结构,表明软模板剂 SDS 的参与有效形成了介孔孔隙^[15],且 $n_{\text{SDS}} : n_{\text{Cu}^{2+}}$ 从 0 : 1 增加至 0.150 : 1 的过程中,HP-HKUST-1 的孔隙率从 0.140 增加至 1.334,比表面积从1 277.90减少至 718.29 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (表 1),其中 $n_{\text{SDS}} : n_{\text{Cu}^{2+}}$ 为 0.100 : 1 时,HP-HKUST-1 的比表面积(821.44 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和孔隙率(1.019)同时最佳.

2.1.2 微观结构和稳定性分析

图 3(c)的 XRD 图谱显示,HKUST-1 和 HP-HKUST-1 在 $2\theta=5^\circ\sim 20^\circ$ 范围内均有明显的衍射峰,与标准图谱结构一致,说明 HKUST-1 经过扩孔处理后的 HP-HKUST-1 结晶度未发生改变^[16],且与 HKUST-1 相比,HP-HKUST-1 的主要衍射峰强度没有明显降低,也未出现其他衍射峰,表明软模板剂 SDS 没有和有机配体或 Cu^{2+} 结合形成其他晶体结构.此外,HP-HKUST-1 的红外谱图中未观察到软模版剂 SDS 的特征吸收峰(图 3(d)),证明 HP-HKUST-1 中的 SDS 已洗脱完全.从热重曲线变化(图 3(e))可以看出,HKUST-1 和 HP-HKUST-1 在 320 $^\circ\text{C}$ 范围内出现约 22% 的质量损失,这可能是残留的溶剂分子蒸发和材料中小分子杂质分解,而当温度继续升高,两种材料均出现了急剧的质量损失,说明材料开始塌陷.

因此,HP-HKUST-1 在 320 $^\circ\text{C}$ 范围内有良好的热稳定性,能够用于实际环境中苏丹 I 的吸附去除.



(a) N_2 吸附-解吸等温线图; (b) BJH 孔径分布图; (c) X 射线衍射图谱; (d) 红外光谱图; (e) 热重分析图.

图3 HKUST-1和不同 $n_{\text{SDS}} : n_{\text{Cu}^{2+}}$ 比例制备的HP-HKUST-1的表征

Fig.3 Characterization of HKUST-1 and HP-HKUST-1 prepared with different $n_{\text{SDS}} : n_{\text{Cu}^{2+}}$ ratios

2.2 材料吸附性能

2.2.1 pH 影响

由图 4 可以看出,在 pH 3~6 范围内,HP-HKUST-1 的吸附容量稳定在 36.24~38.90 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,

当 pH 从 6 增加至 11,材料的吸附容量呈现增加趋势($\text{pH}=11, Q_e=48.13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).由于苏丹 I 的 pK_a 为 13.5,在实验 pH 范围内呈分子状态,而 HP-HKUST-1 的 Zeta 电位在 $\text{pH}<6$ 范围内接近于 0 mV,呈中性状态,随着 pH 逐渐增加,HP-HKUST-1 表面开始荷负电,此时会对分子态的苏丹 I 产生静电吸引,促使吸附容量逐渐增加^[17].由于自然样品通常呈中性,此时的吸附容量($\text{pH}=7, Q_e=43.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)约达到最大值的 90%,因此能够实现对苏丹 I 的有效吸附.

表 1 不同 $n_{\text{SDS}}:n_{\text{Cu}^{2+}}$ 比例制备 HP-HKUST-1 的孔结构参数
Tab. 1 Pore structure parameters of HP-HKUST-1 prepared with different $n_{\text{SDS}}:n_{\text{Cu}^{2+}}$ ratios

$n_{\text{SDS}}:n_{\text{Cu}^{2+}}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{t}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}}$
0:1	1 277.90	0.703	0.086	0.616	0.140
0.025:1	901.53	0.534	0.178	0.356	0.501
0.050:1	841.59	0.534	0.214	0.319	0.669
0.075:1	823.01	0.537	0.237	0.299	0.791
0.100:1	821.44	0.555	0.280	0.275	1.019
0.125:1	794.41	0.542	0.268	0.275	0.969
0.150:1	718.29	0.552	0.315	0.236	1.334

2.2.2 吸附动力学

图 5(a)显示,在实验条件下, HKUST-1 的吸附平衡速率较慢,平衡容量约为 $8.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而 HP-HKUST-1 的吸附容量在 30 min 内迅速增加,并在 90 min 内达到吸附平衡($Q_e=44.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),吸附容量提升至扩孔前的 5.5 倍,说明 HP-HKUST-1 具有更大的孔径和孔容量,对苏丹 I 的结合能力更强.同时对吸附数据进行动力学模型拟合(表 2),可以看出假二级动力学模型更符合 HKUST-1 和 HP-HKUST-1 对苏丹 I 的吸附过程($R^2>0.995$),该模型参数计算的吸附容量($Q_{e,\text{cal}}=46.52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)也更接近实验结合容量($Q_{e,\text{exp}}=44.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).这些结果表明介孔结构的形成显著提升了 HP-HKUST-1 对苏丹 I 的吸附性能.

2.2.3 吸附等温线

从图 5(b)可知,随苏丹 I 初始质量浓度增加,HP-HKUST-1 的吸附容量逐渐增加,随后趋于稳定,最大吸附容量达 $149.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是 HKUST-1 的 5.69 倍($Q_e, \text{HKUST-1}=26.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),这可能是由于较高的底物浓度产生了较强的驱动力,联合介孔结构有力驱动了苏丹 I 分子向材料内外表面扩散.吸附等温模型拟合结果显示(表 3),HKUST-1 和 HP-HKUST-1 对苏丹 I 的吸附过程更符合 Langmuir 模型($R^2>0.995$),吸附过程属于单分子层吸附^[18].在 3 个温度下,HP-HKUST-1 的 K_L 分别为 0.047,0.068 和 0.198,高于 HKUST-1,表明 HP-HKUST-1 对苏丹 I 具有更强的结合能力,且升温有利于该吸附过程.

2.2.4 共存离子影响

实际环境中的共存离子可能会对材料的吸附造成影响,在不同浓度氯化钠(NaCl)($0\sim0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)干扰下的影响结果(图 5(c))显示, HKUST-1 和 HP-HKUST-1 对苏丹 I 的吸附容量稳定在 $11.06\sim14.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $46.61\sim47.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 范围内,几乎都不受共存离子影响.该结果表明采用 SDS 在 HKUST-1 中形成的介孔结构,在实际复杂体系中具有较好的应用潜力.

2.3 机理分析

红外光谱结果(图 6(a))显示,吸附苏丹 I 后,HP-HKUST-1 在 $3\ 249 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{O}-\text{H}$)的吸收峰红移至 $3\ 363 \text{ cm}^{-1}$, $1\ 553 \text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{C}$ 双键的吸收峰蓝移至 $1\ 545 \text{ cm}^{-1}$,这些变化可能是苏丹 I 中的酚羟基与

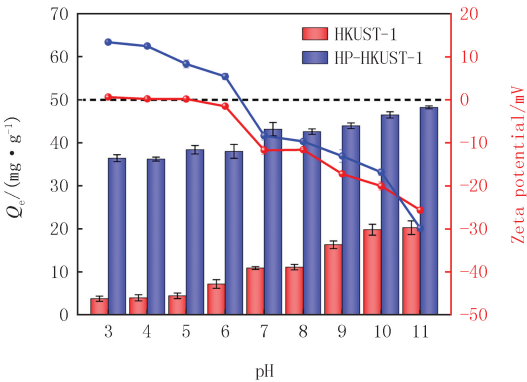


图4 不同pH条件下HP-HKUST-1对苏丹 I 的吸附及Zeta电位
Fig.4 Adsorption for Sudan I and Zeta potential of HP-HKUST-1 at different pH

HP-HKUST-1 簇的氧结合形成氢键,同时苯环之间发生 $\pi-\pi$ 相互作用^[19].图 6(b)XPS 总谱显示吸附苏丹 I 后,HP-HKUST-1 的 C 1s、N 1s 和 O 1s 的峰强度增加,其中 C=O(288.75 eV)、C-O(286.42 eV)、和 C=C (284.77 eV)在吸附苏丹 I 后分别移动至 289.13,285.92 和 284.27 eV(图 6(c)),说明苏丹 I 与 HP-HKUST-1 上的 C-O 和 -COOH 之间发生氢键相互作用^[20],同时 O 1s 图谱中 H-O(533.20 eV)、O-C=O(532.23 eV)和 Cu-O(531.68 eV)特征峰分别移动至 533.68、532.32 和 531.80 eV(图 6(d)),表明苏丹 I 分子中的活性含氧官能团可能通过氢键作用参与吸附过程^[21].因此,氢键、静电引力以及 $\pi-\pi$ 作用协同介孔结构是 HP-HKUST-1 高性能吸附苏丹 I 的主要驱动力.

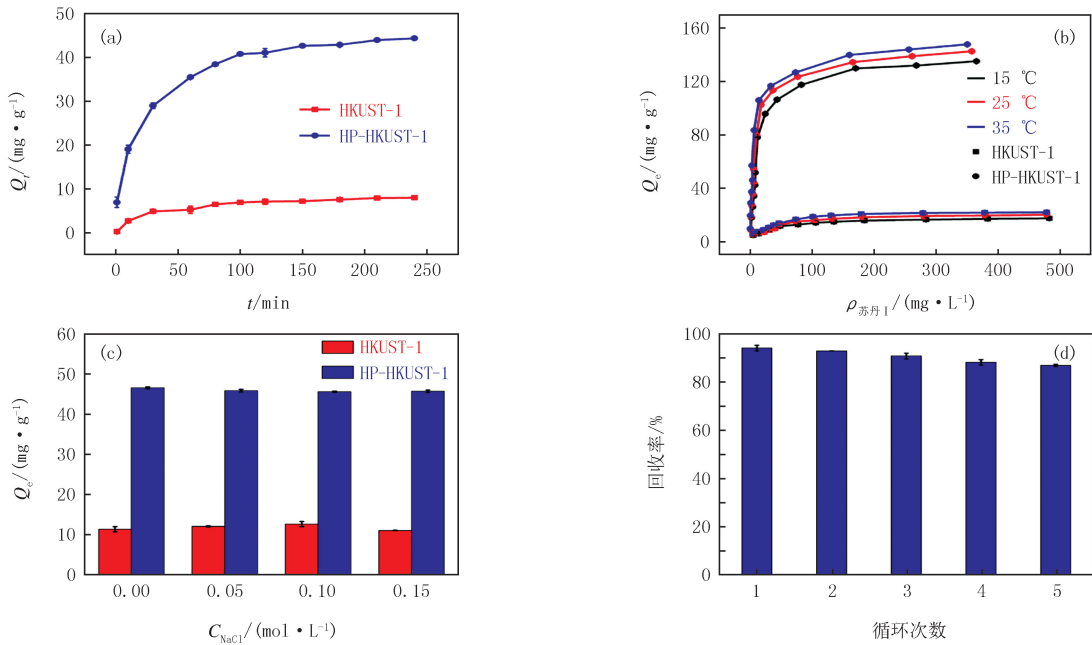


图5 接触时间(a),苏丹 I 初始质量浓度(b)和盐浓度(c)对吸附容量的影响,HP-HKUST-1材料吸附解吸苏丹 I 循环实验(d)
Fig.5 The effect of contact time(a),Sudan I initial concentration(b),the salt concentration(c) on adsorption capacity, HP-HKUST-1 material adsorption and desorption Sudan I cycle experiment(d)

表 2 HKUST-1 和 HP-HKUST-1 吸附苏丹 I 的动力学参数

Tab. 2 Adsorption kinetic parameters of Sudan I on HKUST-1 and HP-HKUST-1							
样品	$Q_{e,exp} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	假一级动力学			假二级动力学		
		$Q_{e,cal} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_1 / (\text{min}^{-1})$	R_1^2	$Q_{e,cal} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2 / (\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	R_2^2
HKUST-1	8.02	7.54	0.017 8	0.924	8.67	0.004 38	0.995
HP-HKUST-1	44.34	41.93	0.018 8	0.951	46.52	0.001 36	0.998

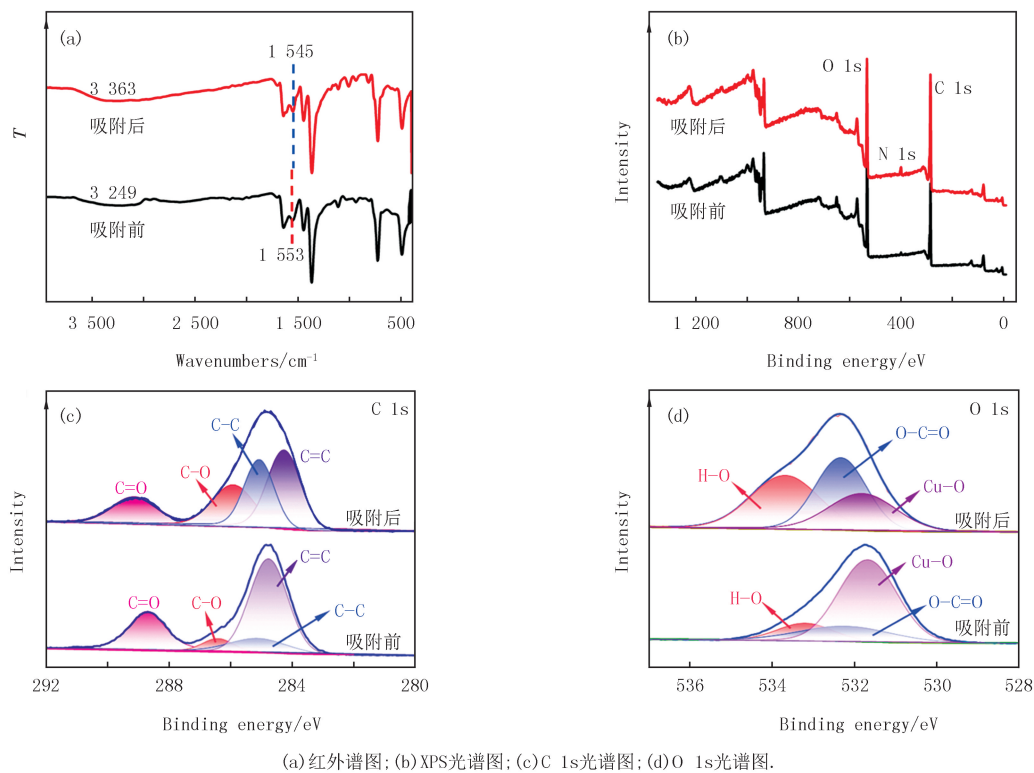
表 3 不同温度下对苏丹 I 的吸附模型分析参数

Tab. 3 Analysis parameters of adsorption model for Sudan I by HKUST-1 and HP-HKUST-1 at different temperatures							
样品	$t / ^\circ\text{C}$	Langmuir			Freundlich		
		$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R_L^2	n	K_F	R_F^2
HKUST-1	15	18.25	0.034	0.999	3.869	3.832	0.953
	25	24.11	0.050	0.995	3.343	3.594	0.936
	35	26.19	0.059	0.998	3.333	4.837	0.931
HP-HKUST-1	15	134.11	0.047	0.999	3.553	29.106	0.893
	25	139.85	0.068	0.999	3.783	33.899	0.891
	35	149.25	0.198	0.999	4.295	41.968	0.896

2.4 实际样品分析

为了验证本实验合成的 HP-HKUST-1 材料在环境中的实用性能,绘制 1~15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苏丹 I 甲醇

溶液标准曲线,其线性方程为 $y=0.056\ 28x+0.003\ 91(R^2=0.999\ 8)$.随后,对辣椒粉、辣椒片、番茄酱和辣椒酱 4 种实际样品进行加标回收,分析吸附去除效果.结果显示(表 4),所制备的 HP-HKUST-1 对实际样品的中苏丹 I 染料的回收率为 90.10%~110.50%,相对标准偏差(RSD)小于 6.72%,证明 HP-HKUST-1 材料在复杂实际样品中具有良好的应用效果,且再生循环使用 5 次后回收率仍大于 87%,稳定性优异(图 5(d)).



(a) 红外谱图; (b) XPS 光谱图; (c) C 1s 光谱图; (d) O 1s 光谱图.

图6 HP-HKUST-1吸附苏丹 I 前后的红外谱图(a)和XPS光谱图(b-d)

Fig.6 The infrared spectra(a) and XPS spectra(b-d) of HP-HKUST-1 before and after adsorption of Sudan I

表 4 HP-HKUST-1 在实际样品中对苏丹 I 的萃取回收率 (n=3)

Tab. 4 Extraction recovery of Sudan I by HP-HKUST-1 in actual samples(n=3)

样品	加入量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%	样品	加入量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
番茄酱	0	—	—	辣椒酱	0	—	—
	3	110.50	6.72		3	98.79	4.67
	5	93.91	3.17		5	90.29	4.30
	10	92.62	3.70		10	93.59	3.41
	15	96.25	1.77		15	91.93	1.09
辣椒粉	0	—	—	辣椒片	0	—	—
	3	92.54	4.08		3	102.01	3.97
	5	90.10	1.15		5	96.28	3.58
	10	92.50	1.18		10	105.34	2.44
	15	97.21	2.37		15	99.90	2.50

2.5 材料吸附性能比较

将本研究与其他文献报道的方法进行比较,结果见表 6,可以看出,与其他文献报道和扩孔前的 HKUST-1 材料相比,本研究具有更高的吸附容量($149.25\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),更短的平衡时间(90 min),回收率高(90.10%~110.50%)等优势,说明多级孔 MOFs 材料在污染物吸附去除方面具有良好的应用前景.

表 6 HP-HKUST-1 与其他吸附材料对苏丹红吸附性能的比较

Tab. 6 Comparison of adsorption properties of HP-HKUST-1 and other adsorption materials for Sudan

吸附材料	吸附容量/(mg · g ⁻¹)	平衡时间/min	回收率/%	参考文献
MIP@Fe ₃ O ₄	3.30	—	80.80~101.42	[22]
COFs	65.71	360	—	[23]
MIP1-3	—	210/150/120	80~83	[24]
RHNS	0.62	120	77.31~101.53	[25]
HKUST-1	26.19	90	—	本研究
HP-HKUST-1	149.25	90	90.10~110.50	本研究

注:“—”表示无数据。

3 结 论

以金属有机骨架 HKUST-1 为基质,使用十二烷基硫酸钠为软模版剂,成功制备了具有微孔和介孔结构的多级孔 HP-HKUST-1 材料.实验结果表明,经过扩孔处理后,HP-HKUST-1 材料对苏丹 I 的吸附能力显著增加,在 90 min 即可达到最大吸附容量 149.25 mg · g⁻¹,是相应微孔型 HKUST-1 的 5.69 倍,且 HP-HKUST-1 材料具有良好的热稳定性和抗干扰能力,能够用于实际食物样品中的苏丹 I 污染物的有效去除,经过 5 次再生循环后,回收率仍大于 87%,为实现黄河流域污染物有效吸附和生态环境保护提供新思路.

参 考 文 献

[1] RAGAB M,KHALED O,EISSA F,et al.Optimization and validation of a rapid LC-MS/MS method for the detection and quantification of illegal dyes in olive oil from Egyptian markets[J].Food Chemistry,2025,488:144924.

[2] 赖青龙,肖海燕,文斌.反相高效液相色谱法测定红辣椒粉中 4 种苏丹红含量[J].食品安全导刊,2025(8):59-61.

LAI Q L,XIAO H Y,WEN B.Determination of the contents of four Sudan dyes in red chili powder by RP-HPLC[J].China Food Safety Magazine,2025(8):59-61.

[3] REBANE R,LEITO I,YURCHENKO S,et al.A review of analytical techniques for determination of Sudan I-IV dyes in food matrixes [J].Journal of Chromatography A,2010,1217(17):2747-2757.

[4] GHASEMI A,ESHAGHI Z,JAMALI M R.Removal of Sudan dyes from environmental waters and food samples with amine functionalized magnetic silica nanoparticles as solid-phase extraction adsorbent[J].Water and Environment Journal,2018,32(4):630-636.

[5] SHI T,ZHANG J Y,GAO F H,et al.A sharp and selective fluorescence paper-based sensor based on inner filter effect for ratiometric detection of four Sudan dyes in food matrix[J].Food Chemistry,2024,444:138528.

[6] 李立博,费小龙,刘小华.应用于气体分离的金属有机骨架成型研究进展[J].河南师范大学学报(自然科学版),2023,51(5):37-45.

LI L B,FEI X L,LIU X H.Review on the shaping of metal-organic frameworks for gas separation[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2023,51(5):37-45.

[7] ZHANG H,HUO J H,LI J Q,et al.Hierarchically porous metal-organic frameworks with single-crystal structures and their enhanced catalytic properties[J].CrystEngComm,2018,20(38):5754-5759.

[8] 张磊,ISMAIL P M,王波涛,等.不同方法合成 ZIF-8 及其对有机染料的吸附动力学研究[J].内江科技,2020,41(2):147-148.

[9] ZHU G F,CHENG G H,LU T,et al.An ionic liquid functionalized polymer for simultaneous removal of four phenolic pollutants in real environmental samples[J].Journal of Hazardous Materials,2019,373:347-358.

[10] THUE P S,SOPHIA A C,LIMA E C,et al.Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions[J].Journal of Cleaner Production,2018,171:30-44.

[11] 侯逸众,黄方取.辣椒粉中苏丹红 I~IV 的高效液相色谱测定法[J].环境与健康杂志,2025,42(1):64-66.

HOU Y Z,HUANG F Q.Determination of Sudan red I-IV in spiked paprika by HPLC[J].Journal of Environment and Health,2025,42(1):64-66.

[12] ZHANG H,HUO J H,LI F E,et al.Rapid synthesis of hierarchical porous metal-organic frameworks and the simulation of growth[J].Crystal Growth & Design,2018,18(11):6661-6669.

[13] DUAN C X,LI F E,LUO S J,et al.Facile synthesis of hierarchical porous metal-organic frameworks with enhanced catalytic activity[J].Chemical Engineering Journal,2018,334:1477-1483.

[14] ZHANG H,DUAN C X,LI F E,et al.Green and rapid synthesis of hierarchical porous zeolitic imidazolate frameworks for enhanced CO₂

- capture[J].Inorganica Chimica Acta,2018,482:358-363.
- [15] BAI K,FAN S Q,CHEN Y,et al.Membrane adsorber with hierarchically porous HKUST-1 immobilized in membrane pores by flowing synthesis[J].Journal of Membrane Science,2022,650:120424.
- [16] GUO L Y,DU J H,LI C B,et al.Facile synthesis of hierarchical micro-mesoporous HKUST-1 by a mixed-linker defect strategy for enhanced adsorptive removal of benzothiophene from fuel[J].Fuel,2021,300:120955.
- [17] LIU X Y,QI X Y,ZHANG L.3D hierarchical magnetic hollow sphere-like CuFe_2O_4 combined with HPLC for the simultaneous determination of Sudan I-IV dyes in preserved bean curd[J].Food Chemistry,2018,241:268-274.
- [18] ZHAO K X,LI X,CHENG G H,et al.Rapid and selective removal of bisphenol S from environmental samples by surface-imprinted polymer synthesized based on metal-organic framework MIL-101(Cr)[J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2024,12(5):113569.
- [19] MA X Y,WANG L,WANG H,et al.Insights into metal-organic frameworks HKUST-1 adsorption performance for natural organic matter removal from aqueous solution[J].Journal of Hazardous Materials,2022,424:126918.
- [20] PAN J Y,BAI X T,LI Y Y,et al.HKUST-1 derived carbon adsorbents for tetracycline removal with excellent adsorption performance[J].Environmental Research,2022,205:112425.
- [21] DUBALE A A,AHMED I N,CHEN X H,et al.A highly stable metal-organic framework derived phosphorus doped carbon/ Cu_2O structure for efficient photocatalytic phenol degradation and hydrogen production[J].Journal of Materials Chemistry A,2019,7(11):6062-6079.
- [22] 赵晨,贾光锋,陆文总,等.磁性表面分子印迹聚合物对食品中苏丹红 I 的检测[J].现代食品科技,2016,32(9):302-307.
- ZHAO C,JIA G F,LU W Z,et al.Detection of Sudan I in food using magnetic molecularly imprinted polymer microspheres[J].Modern Food Science and Technology,2016,32(9):302-307.
- [23] 孙蕊.共价有机框架制备及其对苏丹红吸附性能研究[D].天津:天津科技大学,2020.
- SUN R.Preparation of covalent organic frameworks and its adsorption performance for Sudan dyes[D].Tianjin:Tianjin University of Science & Technology,2020.
- [24] AHMAD BHAWANI S,JUARA H N B,BAKHITIAR S,et al.Synthesis of molecularly imprinted polymer nanoparticles for removal of Sudan III dye[J].Asian Journal of Chemistry,2022,34(12):3269-3274.
- [25] PHAM T C,DANG X T,NGUYEN B N,et al.Determination of Sudan I and II in food by high-performance liquid chromatography after simultaneous adsorption on nanosilica[J].Journal of Analytical Methods in Chemistry,2021,2021:6664463.

Preparation of hierarchical porous metal-organic framework HKUST-1 and its adsorption removal of Sudan I

Zhu Guifen, Du Jiejie, Luo Chenshi, Chen Runan, Liang Pengfei, Wei Yaxin

(School of Environment; Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control; Key Laboratory of Yello River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: The Yellow River Basin, as a crucial ecological barrier and economic zone in China, requires efficient removal of pollutants from its environment to protect both the ecological environment and human health. This study focuses on the high-efficiency removal of Sudan I pollutant by synthesizing a hierarchical porous HKUST-1 material(HP-HKUST-1) with micro-mesoporous structures, using metal-organic framework HKUST-1 as the matrix and sodium dodecyl sulfate as a soft template. The results showed that HP-HKUST-1 simultaneously possesses micropores and mesopores, achieving a maximum adsorption capacity of $149.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for Sudan I, which was 5.69 times higher than that of microporous HKUST-1. The adsorption process was consistent with the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir model, and the adsorption equilibrium can be reached within 90 min, higher temperature favoring the adsorption process. As an adsorbent, HP-HKUST-1 can remove 90.10%-110.50% of Sudan I in real samples. After 5 cycles, the recovery of HP-HKUST-1 for Sudan I remains above 87%. This work provides a novel strategy for expanding the application of metal-organic frameworks in the adsorption and removal of environmental pollutants.

Keywords: metal-organic frameworks; hierarchical porous MOFs; Sudan I; adsorption; the Yellow River Basin